

УДК 541 : 542.943.7

РОЛЬ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕЛЕКТИВНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Спирина И. В., Масленников В. П., Александров Ю. А.

Обсуждены различные механизмы селективного действия катализаторов в жидкофазном окислении органических веществ. Показано, что высокая селективность автоокисления органических веществ, катализированного соединениями переходных и непереходных элементов, обусловлена взаимодействием окисляемого субстрата с пероксидным производным элемента, которое образуется по реакции между кислородом или гидропероксидным продуктом и катализатором.

Библиография — 120 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение		1167
II. Катализ реакций свободнорадикального цепного окисления углеводов		1168
III. Молекулярные реакции селективного каталитического окисления углеводов		1169
IV. Заключение		1185

I. ВВЕДЕНИЕ

Окисление углеводов и других органических веществ молекулярным кислородом является одним из основных путей синтеза ценных кислородсодержащих соединений: жирных кислот и спиртов, фенолов, кетонов, эпоксидов и др. В соответствии со сложившимися представлениями этот процесс относят к классу цепных вырожденно-разветвленных реакций; он приводит к образованию большого числа промежуточных и конечных продуктов [1—3]. Разработка способов селективного превращения нефтяного сырья в кислородсодержащие соединения в мягких условиях представляет собой в настоящее время одну из важнейших задач химической науки [4]. Как правило, для повышения селективности процесс окисления проводят в присутствии катализаторов, каковыми являются соли элементов постоянной и переменной валентности, комплексы металлов, кислоты Льюиса и др. Поэтому особое значение для решения проблемы повышения селективности имеет изучение детальных механизмов и кинетических закономерностей указанных каталитических процессов.

Автоокисление углеводов в присутствии различных катализаторов является предметом большого числа исследований и подробно обсуждено в ряде обзоров и монографиях [2, 3, 5—11]. В литературе предлагаются различные механизмы действия катализаторов в жидкофазном окислении углеводов. Чаще всего повышение селективности процесса в присутствии катализатора объясняется либо более мягкими условиями реакции, что обусловлено образованием комплекса между кислородом или гидропероксидом и каталитической добавкой и дальнейшим распадом этого комплекса с генерированием свободных радикалов, либо появлением новых, нерадикальных стадий превращения кислорода или гидропероксида, активированного в комплексе с катализатором [5—11].

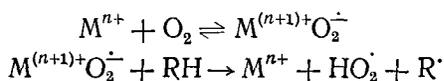
Одним из механизмов катализа процессов окисления органических соединений производными различных элементов, который обеспечивает высокую селективность, является взаимодействие окисляемого субстра-

та с пероксидным производным элемента, образующимся по реакции между кислородом или гидропероксидным продуктом и катализатором [12, 13].

II. КАТАЛИЗ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Каталитическое действие соединений металлов переменной валентности в цепных реакциях окисления углеводородов подробно исследовано и широко используется [2, 3, 5—10]. Важнейшие детали механизма этих реакций достоверно доказаны. Так, общепризнано, что соединения металлов могут участвовать в любой стадии вырожденно-разветвленной цепной реакции окисления углеводорода: инициирования, продолжения или разветвления цепей [2, 3, 6, 7, 11].

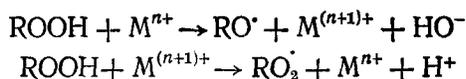
Основной реакцией образования радикалов на стадии зарождения цепи окисления в присутствии катализатора является активация кислорода и взаимодействие образующегося кислородсодержащего комплекса металла (M) с углеводородом [3, 6, 7, 11]:



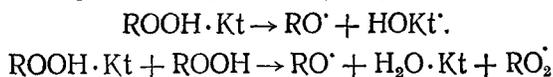
По этой схеме катализируют свободнорадикальное цепное окисление углеводородов низковалентные комплексы иридия, родия, рутения, осмия, платины и др. [14—16]. Осуществление такого типа инициирования доказано с использованием ингибиторов на примере окисления этилбензола в присутствии бис(ацетилацетоната)никеля [17] и подтверждено при исследовании окисления кумола, катализированного *o*-фенантролиновыми комплексами меди [18].

Наиболее распространенный способ разветвления цепей окисления соединениями различных элементов предполагает катализ гомолитического разложения первичных продуктов окисления углеводородов, а именно гидропероксидов [2].

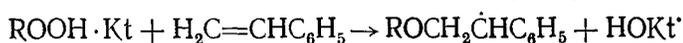
В основе катализа металлами переменной валентности лежат одноэлектронные окислительно-восстановительные реакции между ионами металлов и гидропероксидом [2, 3, 6, 11]:



В [10, 19—22] показано, что радикальный распад гидропероксидов способны вызывать также кислоты Льюиса и соединения щелочных и щелочно-земельных металлов. Механизм каталитического действия кислот Льюиса и солей металлов постоянной валентности в реакциях автоокисления углеводородов изучен недостаточно. Предполагают существование двух альтернативных маршрутов: гомолиза гидропероксида, связанного в комплекс с катализатором, и бимолекулярного взаимодействия этого аддукта со второй молекулой гидропероксида [10, 19—22]:

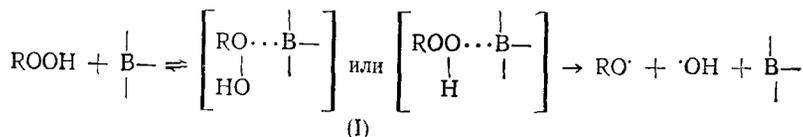


(Kt — кислота Льюиса или ион металла постоянной валентности). Кроме того, генерирование радикалов может происходить при взаимодействии комплекса с окисляемым субстратом, например стиролом [19]:

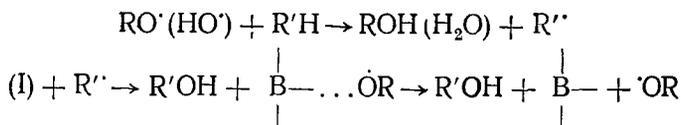


Способность соединений бора увеличивать выход вторичных спиртов при жидкофазном автоокислении парафинов была обнаружена давно [23]. Однако механизм этого процесса трактуется неоднозначно. Согласно [24—26], комплексообразование между катализатором и гидропероксидом приводит к ускорению превращения ROOH с образованием

свободных радикалов, дающих начало новым цепям:



Преимущественное образование спиртов при катализированном соединении бора окислении алканов происходит, по мнению авторов [27], в результате индуцированного радикалами растворителя распада координированного на катализаторе гидропероксида:

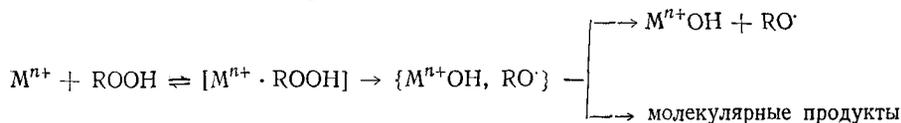


Таким образом, первичным актом каталитического инициирования и разветвления цепей окисления является комплексообразование между катализатором и кислородом или гидропероксидным продуктом, приводящее к активации окислителя. Катализатор позволяет проводить окисление с высокими скоростями в более мягких условиях. Однако существенного повышения селективности процесса не происходит вследствие осуществления его по свободнорадикальному механизму [3]. Оксидат в этом случае содержит разнообразные кислородсодержащие вещества.

III. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

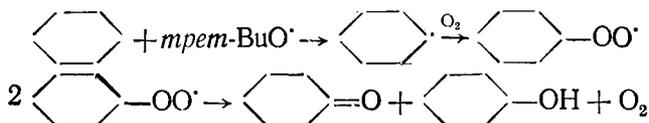
1. Механизмы селективного каталитического окисления углеводородов с участием комплекса катализатор — гидропероксид

В процессах автоокисления углеводородов катализаторы не только воздействуют на скорость окисления, но и изменяют соотношение продуктов, образующихся в ходе реакции, повышая селективность процесса. Так, каталитическое ускорение разложения органических гидропероксидов соединениями меди, кобальта, никеля, хрома, молибдена, ванадия приводит к увеличению содержания кетонов в реакционной смеси [28—34]. В этом случае наряду с радикальным имеет место молекулярный распад гидропероксидов, доля которого может достигать 90% [33]. Оба направления каталитического разложения гидропероксидов включают образование одного и того же комплекса катализатор — гидропероксид [29, 32—34]. Молекулярный распад служит примером проявления «клеточного эффекта»: часть радикалов, образовавшихся в клетке растворителя, взаимодействует с ионом металла, давая молекулярные продукты, а часть выходит в объем [3, 11, 34]:



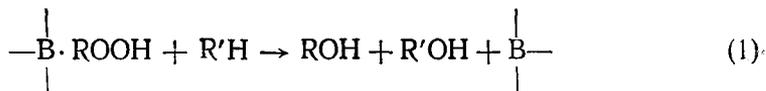
При исследовании разложения органических гидропероксидов, катализированного соединениями кобальта, хрома, ванадия, бора, молибдена, титана и др., обнаружено окисление используемого в качестве растворителя углеводорода, что приводит к повышенному содержанию спиртов или кетонов в реакционной смеси [35—41].

По мнению авторов [35], до 50% циклогексанола и циклогексанона в продуктах распада *трет*-бутилгидропероксида в циклогексане в присутствии стеаратов и ацетилацетонатов металлов переменной валентности образуется в результате радикальных процессов:

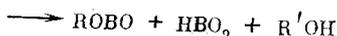
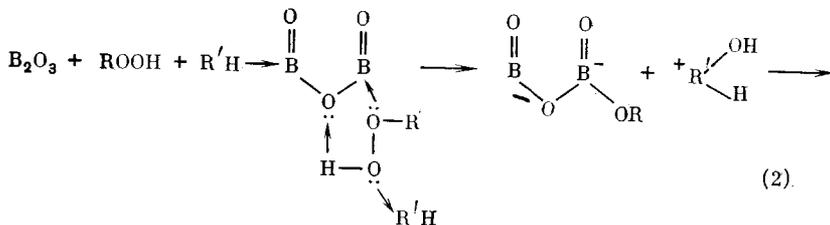


Однако в [36] показано, что окисление нонана и циклогексана *трет*-бутилгидропероксидом, катализированное соединениями переходных металлов, с образованием кетонов и циклогексанола протекает без участия свободных *трет*-бутилокси-радикалов.

Согласно [39], лишь небольшая часть радикалов (10—15%), образовавшихся при разложении связанного в комплекс с боратом гидропероксида, выходит в объем и обеспечивает инициирование окисления. Преимущественное накопление спиртов в этом случае происходит в результате нерадикального распада комплекса гидропероксида с катализатором при его бимолекулярном взаимодействии с парафином:

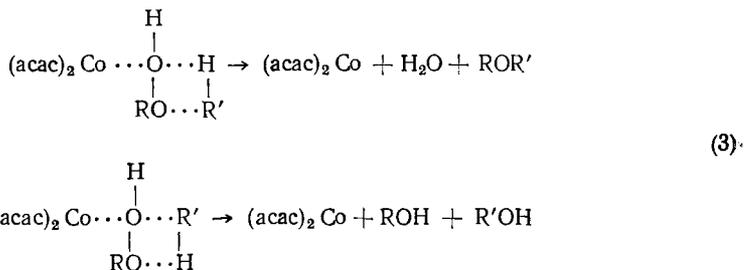


Авторы [40] предполагают, что катализ окисления углеводородов борным ангидридом осуществляется по механизму электрофильного замещения:



Согласно (1) и (2), повышенный выход спиртов обусловлен образованием двух молекул алканола — одной из гидропероксида и второй непосредственно из парафина.

Описано участие углеводородов с подвижной связью С—Н в катализированном ацетилацетонатом кобальта распаде гидропероксида кумола [41]. Предложен механизм, согласно которому гидропероксид образует координационную связь с катализатором, и одновременно с этим происходит активация углеводорода, входящего в состав сольватной оболочки аддукта. Образовавшиеся тройные комплексы распадаются нерадикально по схеме:

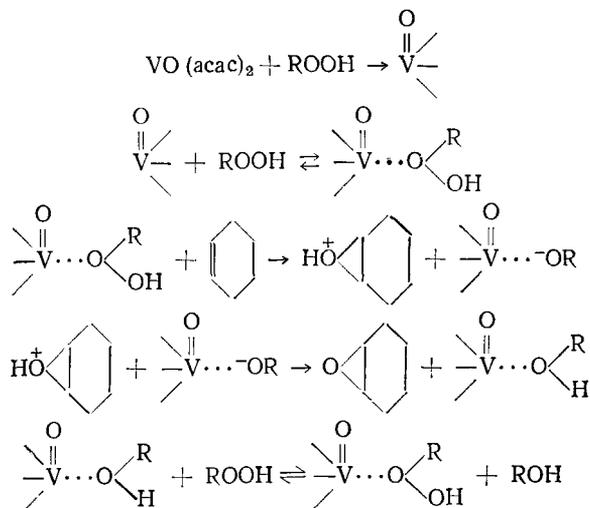


Вклад молекулярного распада в брутто-процесс превращения гидропероксида зависит от природы растворителя и растет по мере уменьшения прочности С—Н-связи в углеводороде. Так, гидропероксид кумола в этилбензоле превращается в этих условиях на 40% по молекулярному пути [41]. Поскольку среди продуктов реакции метилфенилкарбинол не был обнаружен, то авторы [41] считают, что процесс реализуется по механизму (3).

Таким образом, существенное возрастание селективности автоокисления углеводородов происходит в том случае, когда наряду с гомолитическим распадом связанного в комплекс с катализатором гидропероксида возможно его превращение по молекулярному механизму. Молекулярное направление в ряде случаев представляет собой проявление «клеточного эффекта». Некоторые катализаторы способны вовлекать гидропероксид в реакцию окисления по С—Н-связям углеводорода, что приводит к повышенному выходу кислородсодержащих продуктов. Предполагается [41], что этот процесс представляет собой молекулярное взаимодействие комплекса катализатор — гидропероксид с растворителем.

Высокая селективность каталитического эпоксилирования олефинов под действием гидропероксидов также обусловлена молекулярным характером процесса. Об этом свидетельствует отсутствие влияния кислорода на скорость эпоксилирования, пассивность в этой реакции катализаторов, реагирующих с гидропероксидами с образованием свободных радикалов, и стереоспецифичность каталитического эпоксилирования. Следует отметить отсутствие единой точки зрения на механизм этого процесса; бесспорным является лишь факт участия в нем металла в высшей степени окисления [9, 42, 43, 46].

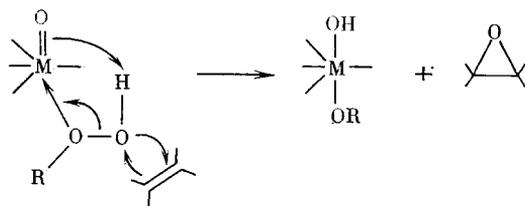
Согласно [9, 35, 42—48], каталитически активной частицей в этих процессах является комплекс катализатора с молекулой гидропероксида, с помощью которого осуществляется передача кислорода на олефин. Так, для эпоксилирования циклогексена *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии ацетилацетоната ванадила предложена [44] схема, согласно которой на первой стадии происходит быстрое активирование металла гидропероксидом, т. е. переход металла в высшее валентное состояние. Затем быстро и обратимо образуется активный комплекс катализатора с молекулой гидропероксида. Комплексообразование вызывает гетеролиз связи О—О с переходом гидроксониевого катиона к субстрату. Отщепление протона и переход его к алкокси-аниону, связанному с катализатором, приводит к образованию окиси олефина и комплекса катализатора со спиртом. При взаимодействии этого комплекса с гидропероксидом происходит обмен лигандами и регенерирование активной частицы [44]:



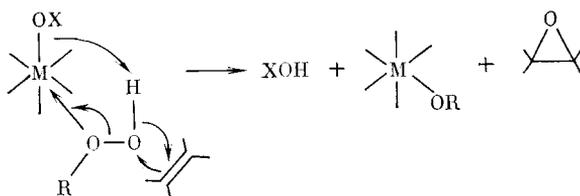
Аналогичная схема предложена в [35] для катализированного $\text{Mo}(\text{CO})_6$ эпоксилирования циклогексена *трет*-бутилгидропероксидом. Таким же образом действуют, согласно [43], катализаторы на основе вольфрама (VI), ванадия (V) и титана (IV).

В [27, 35, 47, 48] на основании симбатности изменения акцепторных свойств каталитической добавки и величин констант скоростей реакции эпоксилирования высказано предположение о том, что функция катали-

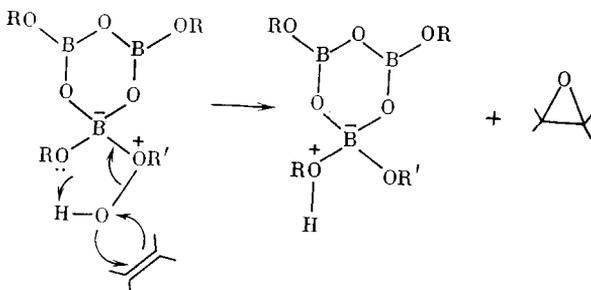
затора заключается в оттягивании электронной плотности от атомов кислорода пероксидного мостика, т. е. что катализатор действует в этом случае как кислота Льюиса. Для реакции комплекса катализатор — гидропероксид с олефином предложены два вероятных механизма [35]. В случае соединений, содержащих фрагмент $M=O$, процесс осуществляется через циклическое переходное состояние:



Второй механизм предложен для соединений, содержащих группу $M-OX$ ($X=H, R$), которая действует как акцептор протонов [35]:



Аналогично объясняется эпексидирование олефинов алкильными гидропероксидами в присутствии метаборатов [27, 47—49]:



Следовательно, молекулярное превращение координированного на катализаторе гидропероксида в реакции с насыщенным или непредельным соединением с образованием кислородсодержащих продуктов может быть причиной высокой селективности каталитического автоокисления углеводородов и эпексидирования олефинов. Образование комплекса гидропероксида с используемыми в качестве каталитических добавок соединениями переходных и непереходных элементов доказано кинетическими и физико-химическими методами [3, 11, 22, 26, 32]. Однако полученные многочисленные экспериментальные данные не противоречат предположению об участии в селективных каталитических процессах пероксидных производных элементов.

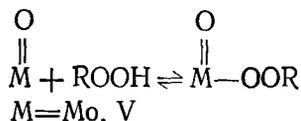
2. Участие пероксидных производных элементов в селективных каталитических процессах

а) Образование промежуточных алкилпероксидов элементов при жидкофазном каталитическом окислении углеводородов

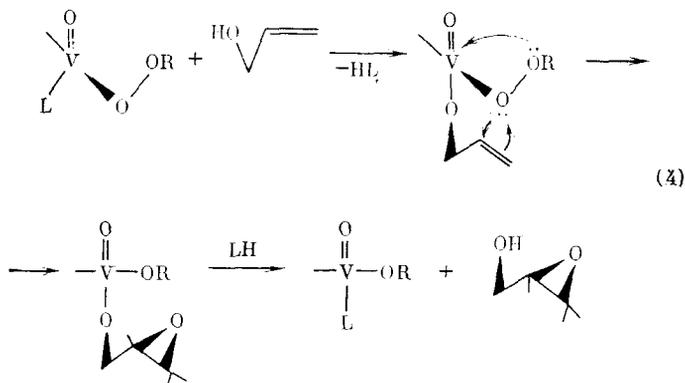
Согласно [12, 13], в процессах жидкофазного автоокисления органических веществ, гидропероксидного эпексидирования и кетонизации олефинов, катализированных добавками соединений непереходных и пере-

ходных элементов, активную роль играют элементоорганические пероксиды.

Так, в середине 70-х годов [50, 51] было высказано предположение о том, что при эпоксирировании олефинов в присутствии соединений молибдена и ванадия накопление пероксидов этих элементов может происходить в результате реакции соответствующих производных молибдена и ванадила с алкилгидропероксидом:



Более высокая реакционная способность аллильных спиртов по сравнению с олефинами и их высокая *син*-селективность указывают на участие пероксидов переходных элементов в каталитическом эпоксирировании непредельных соединений [42, 52—55]. В этом случае один из лигандов в металлоорганическом пероксиде замещается на аллилокси-фрагмент, и эпоксирирование осуществляется внутримолекулярно, причем расположение реагирующих фрагментов благоприятствует образованию *син*-эпокси спирта:

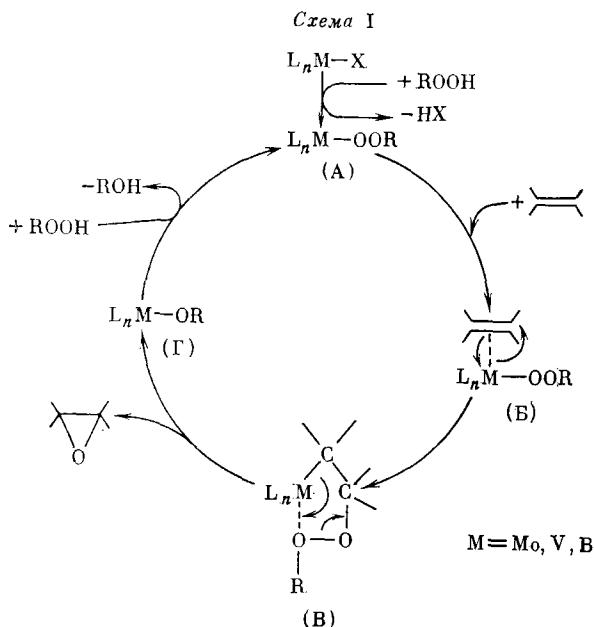


Высокая стереоселективность эпоксирирования аллильных спиртов *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии *три*(*трет*-бутилокси)алюминия обусловлена также участием элементоорганических пероксидов в этом процессе, механизм которого предполагается аналогичным схеме (4) [56].

На основании результатов, полученных в работах [57—60], для объяснения эпоксирирования олефинов и аллильных спиртов гидропероксидами, катализированного соединениями молибдена, ванадия и бора, был предложен каталитический цикл, изображенный на схеме I [12]. Предполагается, что активными частицами в реакции являются металлоорганические пероксиды (А). Процесс включает образование комплекса непредельного соединения с пероксидом элемента (Б), которое сопровождается пероксиметаллированием субстрата. Эта реакция осуществляется через образование пятичленного пероксометаллоциклического промежуточного продукта (В), который распадается до эпокси соединения и алкокси производного металла (Г). Взаимодействие алкильного гидропероксида с (Г) приводит к регенерированию исходного элементоорганического пероксида (А).

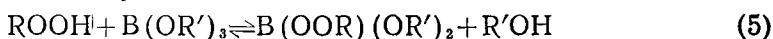
Однако реализация стадии образования (Б) в случае катализа соединениями бора, на наш взгляд, весьма маловероятна, так как согласно [61], присоединение алкена к борорганическому соединению возможно только по связи бор — углерод при температурах выше 100°С. Внедрение олефина по связи бор — кислород не происходит.

Возможность образования промежуточных пероксидных производных ванадия и кобальта в процессах каталитического жидкофазного окисления углеводородов предполагается в [62, 63] на основании кинетических



данных, полученных при исследовании превращения гидропероксидов *трет*-бутила и кумола в присутствии ацетилацетонатов кобальта и ванадия.

Согласно [64], в результате взаимодействия боратов с гидропероксидами устанавливается равновесие:



Прямое доказательство образования алкилпероксидов бора, ванадия, молибдена и вольфрама в реакции алкилпероксидов с производными этих элементов и их участия в селективных окислительных процессах получено в [65—72].

При исследовании взаимодействия смеси *трет*-бутилгидропероксида с органомбораном $\text{R}_m\text{B}(\text{OR}')_{3-m}$, где $m=0-2$; $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$ [65—68], или с производным четырех- или пятивалентного ванадия ($\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4, \text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9-трет)_3$) [69, 70] методами ИК- и ПМР-спектроскопии показано, что в системе осуществляется обмен алкоксигруппы на алкилперокси-фрагмент. Этому предшествует комплексообразование между реагентами. В зависимости от природы элементоорганического соединения процесс реализуется за доли секунды или за несколько минут. Выход алкилпероксида элемента при эквимольном соотношении реагентов и температуре 20°С составляет от 10 до 90% [65—70]. По реакции, аналогичной (5), получены элементоорганические пероксиды бора, алюминия, кремния, ванадия (V), кобальта (III) [13, 69, 73—75].

Таблица 1

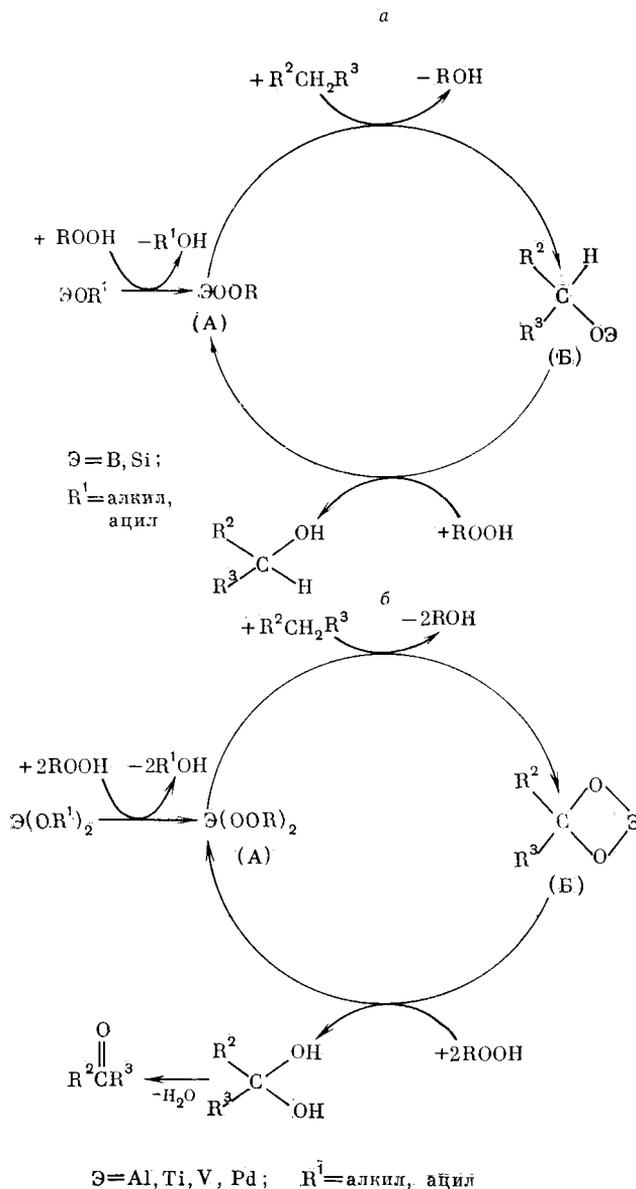
Выход продуктов окисления парафинов системой *трет*-бутилгидропероксид—производное элемента (в молях на моль прореагировавшего пероксида)

Парафин	$c_{гп}$, моль/л	Элементсодержащая добавка	$c_{д}$, моль/л	t , °С	Выход		Ссылки
					алканоны	алканоны	
Додекан	0,10	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{B}$	0,10	150	0,48	—	[76]
Октан	0,10	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{F}_4\text{O})_3\text{B}$	0,10	130	0,98	—	[80]
Пентан	0,10	$(трет-\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}$	0,01	50	—	0,49	[77]
Нонан	0,10	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$	0,10	160	0,84	—	[80]
Нонан	0,10	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Si}$	0,05	140	0,42	0,11	[80]
Октан	0,10	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$	0,005	60	0,02	0,29	[79]
Октан	0,12	$(трет-\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{VO}$	0,02	50	—	0,30	[69, 78]
Октан	0,10	$(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Pd}$	0,01	60	—	0,40	[79]

Обозначения: $c_{гп}$ — концентрация *трет*-бутилгидропероксида, $c_{д}$ — концентрация добавки.

Исследование катализированного соединениями бора, алюминия, кремния, титана, ванадия и палладия окисления алканов *трет*-бутилгидропероксидом [13, 69, 76—80] показало, что парафины при 50—160°С превращаются в кислородсодержащие продукты — алифатические спирты и кетоны с выходом, близким к количественному (табл. 1).

Схема II



Окисление углеводородов алкилгидропероксидами в присутствии катализаторов — алкилокси- или ацилоксипроизводных элементов — может осуществляться в каталитических циклах, представленных на схеме II. Соединения бора и кремния в цикле *а* катализируют преимущественное превращение парафинов во вторичные спирты. Цикл *б* реализуется при катализе окисления углеводородов производными алюминия, титана, ванадия и палладия, приводящем к алифатическим кетонам. Окисляющими агентами в этом процессе являются элементоорганические пероксиды (А), которые взаимодействуют с С—Н-связями субстрата с образованием элементоорганических соединений, содержащих фрагмент окисляемого углеводорода (Б), и спирта, соответствующего гидроперо-

Выходы продуктов окисления парафинов пероксидами элементов (в молях на моль прореагировавшего пероксида, после гидролиза реакционной массы)

Парафин	Пероксид *	с ₀ **	t, °С	Выход		Ссылки
				втор-алкано-лы	алкано-лы	
Додекан	(C ₄ H ₉ O) ₂ BOOR	0,10	150	0,48	—	[79]
Октан	(C ₃ H ₇ F ₄ O) ₂ BOOR	0,10	130	0,98	—	[80]
Нонан	C ₄ H ₉ B(OOR) ₂	0,05	140	1,66	0,15	[81]
Октан	(C ₂ H ₅ O) ₂ AlOOR	0,02	70	—	0,01	[77]
Октан	(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O) ₂ AlOOR	0,04	70	—	0,15	[77]
Нонан	(C ₄ H ₉ O) ₂ SiOOR	0,08	160	0,84	—	[80]
Нонан	(C ₄ H ₉ O) ₂ Si(OOR) ₂	0,05	140	0,83	0,22	[80]
Октан	(<i>трет</i> -C ₄ H ₉ O) ₂ V(O)OOR	0,03	20	—	0,42	[69]
Октан	CF ₃ C(O)OPdOOR	0,002	80	—	0,50	[79]

* R=*трет*-C₄H₉.

** Начальная концентрация пероксида.

ксиду. Элементсодержащее производное (Б) под действием избытка гидропероксида дает продукт окисления (спирт или кетон) и регенерирует исходный элементоорганический пероксид. Осуществление схемы II подтверждается тем, что в продуктах окисления парафинов системой гидропероксид алкила — элементоорганическое соединение (при эквимолярном соотношении реагентов) не содержится свободных спиртов или кетонов с углеродным скелетом, соответствующим исходному алкану [79, 80]. Эти соединения образуются либо при использовании избытка гидропероксида, либо в результате гидролиза реакционной смеси.

Для подтверждения участия элементоорганических пероксидов в каталитических окислительных процессах в работах [13, 69, 76—80] детально исследована одна из стадий каталитического автоокисления углеводородов — термическое разложение ряда алкилпероксидов бора, алюминия, кремния, ванадия и палладия в растворах парафинов. Оказалось, что пероксиды этих элементов взаимодействуют с углеводородами с образованием в гидролизованной реакционной смеси с высоким выходом продуктов окисления, идентичных кислородсодержащим соединениям, которые получают при катализированном непероксидными производными элементов гидропероксидном окислении алканов (табл. 1 и 2).

Характер и строение пероксидного производного, а также его состояние в растворе определяют состав продуктов превращения углеводородов. Так, монопероксиды бора и кремния окисляют парафины с высокой селективностью до элементоорганических соединений, дающих после гидролиза вторичные алифатические спирты [80, 81]. Введение в молекулу пероксида элемента одной или двух дополнительных алкилпероксигрупп приводит к накоплению в гидролизованной реакционной смеси, наряду со спиртами, алифатических кетонов [76, 79—81]. Окисление алканов пероксидами алюминия, ванадия или палладия приводит к преимущественному образованию в мягких условиях элементоксипроизводных, которые гидролизуются до изомерных кетонов [77—80].

Пероксиды элементов способны не только окислять насыщенные углеводороды по С—Н-связи. Они взаимодействуют с алкенами с образованием окисей олефинов и метилкетонов [12, 71, 72, 82—87], окисляют простые эфиры до ацеталей [88], а спирты — в альдегиды и кетоны [56, 75]; гидроксилируют ароматические и непредельные соединения [80, 89, 90] и расщепляют кольцо циклических ацеталей, превращая их в моноэфиры диолов [91] (табл. 3).

Изложенные выше данные позволяют достаточно достоверно объяснить наблюдаемое при автоокислении алканов в присутствии борсодержащих добавок уменьшение скорости реакции с одновременным увеличением выхода вторичных спиртов [23]. Накапливающийся при авто-

Выходы продуктов окисления органических веществ пероксидами элементов
(в молях на моль прореагировавшего пероксида, после гидролиза
реакционной массы)

Пероксид *	Окисляемый субстрат	t, °C	Продукт	Выход	Ссылки
(C ₄ H ₉ O) ₂ BOOR	дибутиловый эфир	90	ацетали масляного альдегида	0,56	[88]
(C ₄ H ₉ O) ₂ BOOR	анизол	90	о- и п-метоксифенолы	0,99	[90]
(C ₄ H ₉ O) ₂ BOOR	бутилфениловый эфир	90	о- и п-бутоксифенолы	0,97	[88]
(C ₄ H ₉ O) ₂ BOOR	толуол	90	о- и п-крезолы	0,80	[90]
(C ₄ H ₉ O) ₂ BOOR	мезитилен	90	мезитол	0,85	[90]
(C ₄ H ₉ O) ₂ BOOR	октен-1	120	1,2-эпоксиктан	0,97	[82]
(C ₃ H ₃ F ₄ O) ₂ BOOR	мезитилен	80	мезитол	0,99	[90]
(C ₄ H ₉ O) ₂ SiOOR	мезитилен	150	мезитол	0,06	[80]
(C ₄ H ₉ O) ₂ SiOOR	октен-1	150	1,2-эпоксиктан и втор-октениловые спирты	0,48	[80]
CF ₃ C(O)OPdOOR	октен-1	20	метилгексилкетон	0,90	[84—86]
(PPh ₃) ₂ Pt(CH ₃)OOR	октен-1	80	метилгексилкетон	0,80	[87]
(CH ₃) ₂ GaOOR	гексен-1	120	1,2-эпоксигексан	0,80	[83]

* R=мет-С₄H₉.

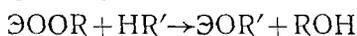
окислении парафина алкилгидропероксид реагирует с катализатором с образованием борорганического пероксида. При этом вероятность разветвления цепей в процессе окисления уменьшается, поскольку гомолитическое разложение пероксида бора идет при более высоких температурах, чем разложение соответствующего алкилгидропероксида. Молекулярная реакция борорганического пероксида с исходным алканом сопровождается образованием вторичных спиртов, что приводит к увеличению селективности окисления.

№ 11

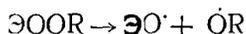
б) Механизмы окисления органических веществ по С—Н-связи алкилпероксидами и пероксокомплексами элементов

При изучении взаимодействия элементоорганических пероксидов (см. табл. 2) с органическими соединениями обнаружено, что окисление субстратов сопровождается исчезновением пероксидного кислорода [13, 69, 76—81]. Анализ состава продуктов разложения пероксидов элементов в различных органических растворителях, а также характер их накопления свидетельствуют о том, что пероксиды элементов превращаются в растворах органических соединений по двум параллельным маршрутам:

1) путем окисления растворителя



2) гомолитически с разрывом пероксидной связи



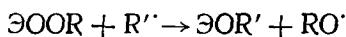
Впервые взаимодействие элементоорганического пероксида с используемым в качестве растворителя углеводородом было обнаружено на примере термораспада трет-бутилперокситриэтилстаннана в *n*-додекане [92].

В [80—82, 88, 90] определены кинетические параметры окисления органических веществ элементоорганическими пероксидами и гомолитического распада пероксидных соединений. Энергия активации гомолитического расщепления пероксидной связи существенно (на 10—20 ккал/моль) выше энергии активации взаимодействия элементсодержащих

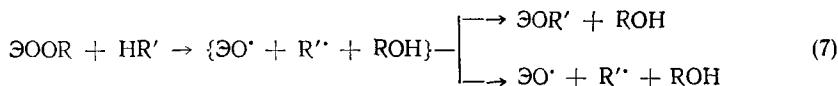
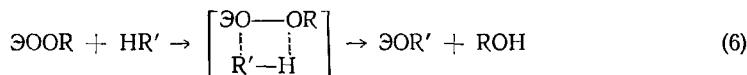
пероксидов с органическими соединениями. Этому соответствует снижение выхода продуктов окисления при повышении температуры процесса [13].

Термохимическим методом показано, что превращение элементоорганических пероксидов в растворах простых эфиров, непредельных и ароматических соединений протекает через предварительное образование комплекса пероксида с молекулой растворителя. Константы комплексообразования *трет*-бутилпероксида (бутилокси)борана с органическими веществами, рассчитанные по методу [93], имеют значения от 0,16 до 0,35 л/моль (при 20° С) [80, 94]. Образовавшийся комплекс состава 1:1 распадается затем в результате окисления органического субстрата или гомолитически генерируя два окси-радикала [13, 80, 88, 90].

Как указывалось выше, элементоорганические пероксиды взаимодействуют с окисляемыми органическими веществами с образованием элементоксипроизводных субстратов. Когда реакция осуществляется по свободнорадикальному механизму, эти соединения могут накапливаться только при индуцированном разложении радикалами растворителя (R[•]) разложении элементоорганического пероксидного соединения



Однако величина константы скорости реакции не зависит от начальной концентрации пероксида и остается неизменной при введении в систему ингибиторов свободнорадикальных реакций (гальвиноксил, ионол) [80, 82, 88, 90]. Кроме того, с понижением температуры процесса возрастает выход продуктов окисления. Следовательно, оксипроизводные элементов, содержащие радикал субстрата, в процессах окисления органических соединений элементоорганическими пероксидами появляются в отсутствие индуцированного разложения алкилпероксидов элементов. Они образуются по молекулярному (6) или скрыто-радикальному механизму (7).



Известно, что скорость выхода радикалов из клетки растворителя коррелирует с изменением вязкости среды [10]. При исследовании влияния вязкости среды на взаимодействие *трет*-бутилпероксида (бутилокси)борана с рядом углеводородов от гексана до гексадекана при 150° С [80] обнаружено, что изменение вязкости растворителя от 0,168 до 0,532 сП не оказывает влияния на кинетические параметры и выход продуктов этой реакции (табл. 4). Данные табл. 4 свидетельствуют в пользу молекулярного механизма, однако могут быть обусловлены и скрыто-

Таблица 4

Влияние вязкости среды (η) на окисление алканов *трет*-бутилпероксидом (бутилокси)бораном при 150° С и начальной концентрации пероксида 0,10 моль/л [80]

Углеводород	η_{150} , сП	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^6$, с ⁻¹	W, моль/моль	$k_{\text{ок}} \cdot 10^7$, л/моль·с
Октан	1,168	3,0	0,48	3,0
Декан	0,249	3,1	0,46	3,3
Додекан	0,339	3,2	0,48	3,1
Тридекан	0,380	3,1	0,45	3,3
Гексадекан	0,532	3,3	0,47	3,2

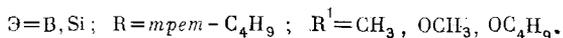
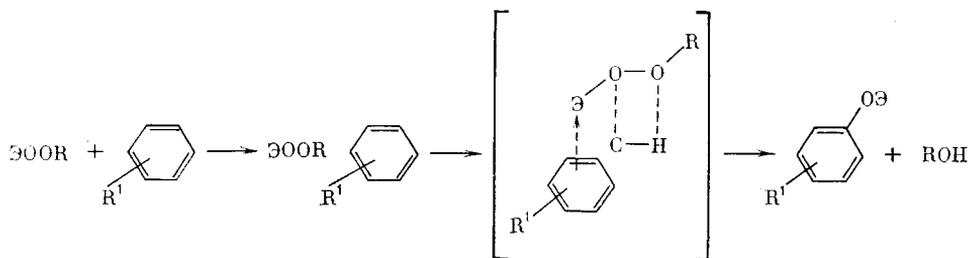
Обозначения: W—выход втор-алканолов, $k_{\text{эфф}}$ —эффективная константа скорости исчезновения пероксидного кислорода, $k_{\text{ок}}$ —константа скорости окисления алканов.

радикальным процессом, в случае если клеточный эффект проявляется в этой реакции недостаточно сильно.

При изучении окисления мезитилена *трет*-бутилпероксида (1,1,3-тригидротетрафторпропокси) бораном в магнитных полях с индукцией 0,05—0,4 Т обнаружено, что выход мезитола уменьшается на 5—15% по сравнению с его выходом в магнитном поле Земли [95]. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Превращение исследуемого пероксида в растворах органических веществ происходит по двум параллельным маршрутам: путем окисления субстрата и гомолитически с образованием двух окси-радикалов. Магнитное поле воздействует на жидкофазные радикальные реакции на стадии рекомбинации двух радикалов в клетке. От величины индукции магнитного поля зависит скорость перехода радикальных пар из синглетного состояния в триплетное и доля этих состояний, а в конечном счете и выход продукта внутриклеточной рекомбинации. В случае окисления мезитилена борорганическим пероксидом, которое протекает по скрыто-радикальному или по молекулярному механизму, выход мезитола не зависит от индукции магнитного поля. Скорость же параллельного процесса выхода радикалов из клетки (через триплетное состояние) меняется с изменением величины индукции, что и приводит к наблюдаемому магнитному эффекту.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании влияния вязкости среды и магнитного поля на реакцию окисления органических веществ пероксидами элементов, указывают на молекулярный характер взаимодействия элементоорганических пероксидов с органическими субстратами.

Молекулярный механизм этого процесса подтверждается также данными об окислении пероксидами элементов ароматических соединений. При изучении гидроксילирования толуола и мезитилена при 90°С элементоорганическими пероксидами [80, 90, 95] в реакционных смесях не было обнаружено продуктов взаимодействия радикалов ЭО· и RO· с СН₃-группами ароматических соединений. Механизм действия элементосодержащих пероксидов в реакции с ароматическими производными аналогичен механизму гидроксילирования последних системами органический гидропероксид (или пероксид водорода) — кислота Льюиса, т. е. в данном случае реализуется реакция электрофильного замещения [13, 90, 95]:



Следовательно, во многих случаях при каталитическом автоокислении органических веществ активными окисляющими агентами являются элементоорганические пероксиды, которые образуются в результате обмена между промежуточным продуктом окисления углеводородов — гидропероксидом и каталитической добавкой. Алкилпероксиды элементов окисляют органические соединения с образованием продуктов, состав которых идентичен получаемому при использовании в качестве катализаторов непероксидных форм этих элементов [13, 76—82, 90]. Высокая селективность каталитического окисления обусловлена взаимодействием пероксидов элементов с органическими соединениями по молекулярному механизму.

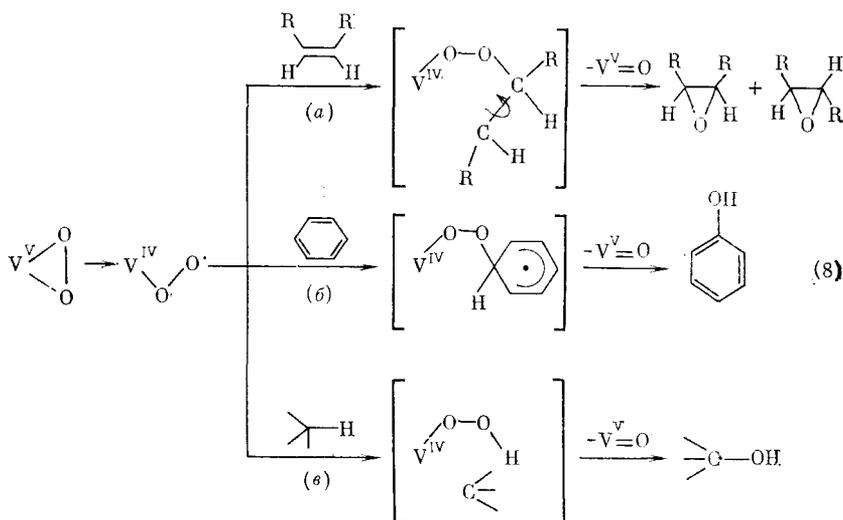
Соединения некоторых переходных элементов, используемые как катализаторы автоокисления углеводородов, способны связывать молекулярный кислород с образованием пероксокомплексов металлов [5, 12, 96]. На пероксидный характер координированного на металле кислорода указывают данные ИК-спектроскопических исследований этих соединений [5, 96], а также тот факт, что пероксокомплексы могут быть получены как по реакции пероксида водорода с производными элементов, содержащими связь $M=O$ [12, 97—99], так и в результате прямого взаимодействия молекулярного O_2 с комплексом металла [5, 12]. Кроме того, при гидролизе сильными кислотами аддуктов молекулярного кислорода с комплексами палладия и платины выделен пероксид водорода [12].

Пероксокомплексы металлов, как и алкилпероксиды элементов, участвуют в каталитическом окислении насыщенных углеводородов в каталитическом окислении насыщенных углеводородов [5, 6, 11, 16—18, 99—101] и аренов [4, 99, 101]. Механизм взаимодействия кислородного комплекса металла с углеводородом зависит от природы металлокомплекса и окисляемого субстрата; он может быть свободнорадикальным, скрыторадикальным или молекулярным. Участие пероксокомплексов металлов в радикально-цепном окислении углеводородов, описанное выше (гл. II), не приводит к существенному увеличению селективности процесса.

Ковалентные и анионные оксопероксокомплексы ванадия (V) типа $VO(O_2)(O-N)L_1L_2$ или $[VO(O_2)(Pic)_2]-A^+L$ (где $O-N$ — пиридин-2-карбоксилат, Pic — пиколин-2-карбоксилат, $L_1, L_2 = H_2O, MeOH, \text{гексаметилфосфортриамид}$, $A^+ = H^+, PPh_4^+$) в апротонных средах в мягких условиях эпоксируют олефины, гидроксилируют ароматические углеводороды в фенолы и алканы в спирты и кетоны с выходом до 50; 60 и 25% соответственно [99]. Пероксокомплексы ванадия (V) резко отличаются по своей реакционной способности от аналогичных соединений молибдена (VI) [57, 58, 86]. Комплексы ванадия активны только в апротонных растворителях, эпоксируют олефины нестереоспецифично и являются гидроксилирующими агентами. На основании экспериментальных данных авторы [99] предположили, что пероксокомплексы ванадия (V) в апротонных средах гомолитически превращаются в реакционноспособные частицы $V^{IV} \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \cdot$. Этим они отличаются от изученных в

[57—60] пероксокомплексов родия и молибдена, которые взаимодействуют с олефинами посредством 1,3-диполярного присоединения фрагмента $M^+ \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \cdot$.

В [99] предполагается скрыто-радикальный механизм реакции пероксокомплексов ванадия (V) с углеводородами:



Пероксокомплекс хрома $\text{Ph}_3\text{POCrO}(\text{O}_2)_2$ в смешанном растворителе алкан — хлористый метилен — *трет*-бутанол при комнатной температуре окисляет насыщенные углеводороды до спиртов и карбонильных соединений. Предполагается, что механизм этой реакции описывается уравнением, аналогичным пути (в) схемы (8) [101]. Особенностью предлагаемого в [99, 101] механизма является сочетание стадий восстановления металла в пероксокомплексе до $\text{M}^{(n-1)+}\text{OO}^\cdot$ и образования новой радикальной частицы в результате взаимодействия этого радикала с олефином или ареном (см. (8), пути (а) и (б)). При взаимодействии $\text{M}^{(n-1)+}\text{OO}^\cdot$ с парафином он превращается в гидропероксид металла $\text{M}^{(n-1)+}\text{OOH}$ и алкильный радикал (см. (8), путь (в)). Затем эти промежуточные соединения окисляются в производное ванадия(V) или хрома(VI) и кислородсодержащие органические продукты.

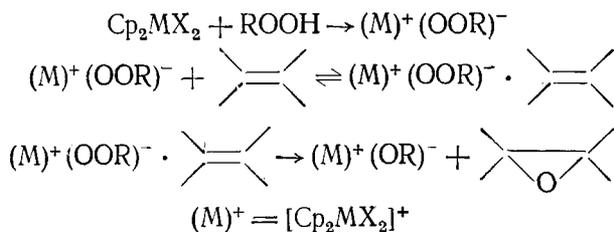
Реакции одноэлектронного окисления — восстановления с участием иона переходного металла и гидропероксида при каталитическом автоокислении углеводородов хорошо известны. Кроме того, в [70] показано, что производные четырехвалентного ванадия и *трет*-бутилгидропероксид, взятые в соотношении 1 : 1, при комнатной температуре реагируют между собой с образованием соединений ванадия(V). Обратное восстановление последних в производные ванадия(IV) в этих условиях протекает не более чем на 5%. Следовательно, при окислении органических веществ пероксокомплексами ванадия и хрома осуществление окислительно-восстановительных реакций типа $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{(n-1)+} \rightarrow \text{M}^{n+}$ маловероятно.

На наш взгляд, окисление углеводородов пероксокомплексами ванадия и хрома с образованием окисей олефинов, а также спиртов и фенолов, вероятно, протекает без участия радикалов.

Таким образом, высокая селективность каталитического жидкофазного окисления органических веществ обусловлена взаимодействием пероксидных производных элементов с C—H-связями окисляемого субстрата по молекулярному механизму.

в) Механизмы взаимодействия пероксидных производных элементов с олефинами

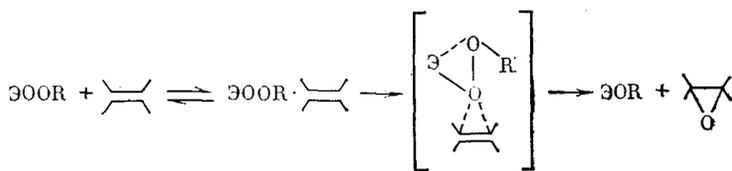
Согласно [71, 72], *трет*-бутилгидропероксид с высокой скоростью и количественным выходом эпоксирует олефины в присутствии соединений типа Cr_2MX_2 (где Cr — циклопентадиен; M=Mo, W; X=Cl, Br, I). Эпоксилирующим агентом в этом процессе является пероксид металла, образующийся при окислении исходного соединения молибдена или вольфрама. Процесс описывается следующей схемой:



По реакции *бис*-циклопентадиенилмолибденгалогенидов с *трет*-бутилгидропероксидом синтезированы алкилпероксиды молибдена типа $[\text{Cr}_2\text{MoX}_2]^+ (\text{OOR})^- \cdot \text{ROOH}$ и показана их высокая активность в эпоксировании циклогексена [71].

Как указывалось выше (см. табл. 3), алкилпероксиды бора, кремния, галлия взаимодействуют с алкенами с образованием окисей олефинов. Алкилпероксид элемента реагирует с олефинами бимолекулярно, и эпоксирование осуществляется в результате взаимодействия электрофильного пероксидного атома кислорода с π -электронами двойной связи ал-

кена [13]. Реакции предшествует образование комплекса между реагентами [80, 94]:

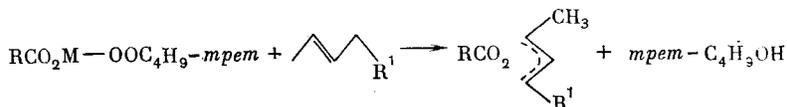


Э=B, Si, Ga, Mo, W

Возможность образования переходного состояния такого типа подтверждают квантовохимические расчеты, выполненные в [102, 103].

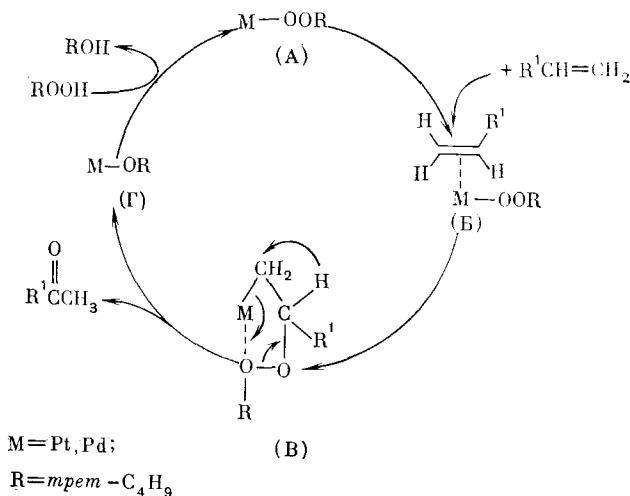
Активность пероксидов различных элементов в реакции эпоксидирования определяется электрофильным характером пероксидных атомов кислорода, который в свою очередь связан с кислотными свойствами гетероатома элементоорганического соединения. Гетероатом, обладая вакантными *p*- или *d*-орбиталями, взаимодействует с неподеленными электронными парами пероксидных атомов кислорода, что делает последние более электрофильными, следовательно, более реакционноспособными по отношению к олефинам. Сведения об электрофильности элементоорганических пероксидов в литературе отсутствуют, однако можно предположить, что она коррелирует с изменением кислотности полных оксидов этих элементов. Согласно [35, 104], свойства оксидов элементов, как кислот Льюиса, уменьшаются в ряду $\text{MoO}_3 \gg \text{Ga}_2\text{O}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{SnO}_2 \gg \text{SiO}_2$. В соответствии с этим рядом находятся приведенные выше данные об активности пероксидов молибдена, галлия, бора в реакции эпоксидирования олефинов. Среди перечисленных оксидов элементов самой слабой кислотой Льюиса является SiO_2 . Следовательно, пероксиды кремния не должны эффективно эпоксидировать олефины. Действительно, *трет*-бутилперокситри(бутилокси)силан при взаимодействии с октен-1 образует не более 0,1 моля α -окиси октена на моль превратившегося пероксида, в то время как *трет*-бутилпероксиди(бутилокси)боран в аналогичных условиях с количественным выходом эпоксидирует октен-1 (см. табл. 3) [80].

Пероксидные производные элементов VIIIб подгруппы, электрофильный характер которых выражен слабо, превращают α -олефины в метилкетоны (см. табл. 3). Так, *трет*-бутилпероксикарбоксилаты палладия(II) и платины(II) при 20°С в сухом бензоле менее чем за 10 мин окисляют α -олефины до соответствующих метилкетонов (отношение олефин — пероксид составляет 50) с выходом 90% [84—86]. Образование альдегидов или других кетонов не происходит. β -Олефины окисляются очень медленно или совсем не окисляются, а образуют стабильный π -аллильный комплекс при замещении *трет*-бутилпероксигруппы у металла на олефин:



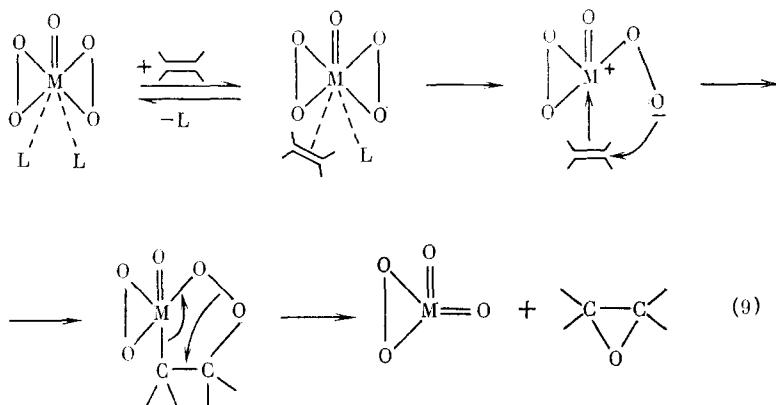
трет-Бутилпероксиды платины(II) типа *транс*-(PR_3) $\text{Pt}(\text{R}^1)$ - OOC_4H_9 -*трет* (где $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ или арен) также эффективны в окислении октена-1 до октанона-2 (80°С, 16 ч, выход кетона 80%) [87].

Механизм кетонизации α -олефинов органическими пероксидами палладия и платины можно, по мнению авторов [84—87], представить в виде цикла, аналогичного каталитическому циклу гидропероксидного эпоксидирования непредельных соединений в присутствии производных молибдена и ванадия [12] (схема III)



Ключевой стадией этого механизма является процесс пероксиметаллирования, которому предшествует координация олефина на металле (Б). Образовавшийся промежуточный пятичленный аддукт (В) разлагается с расщеплением связи $O-O$; за этим следует β -гидридный перенос с выделением метилкетона и *трет*-бутилоксипроизводного металла (Г). В избытке гидропероксида происходит замещение *трет*-бутилокси группы на *трет*-бутилпероксигруппу и регенерируется исходный пероксид металла.

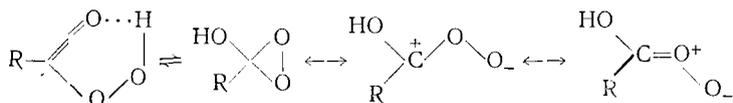
Процесс пероксиметаллирования в реакциях эпексидирования и кетонизации олефинов пероксокомплексами металлов детально обоснован в [12, 58—60, 105—108]. Пероксокомплексы молибдена и вольфрама типа $L_2MoO(O_2)_2$ (где L — органические лиганды с сильно выраженными электронодонорными свойствами) эпексидируют олефины в органических растворителях с высокой селективностью (выход эпексида может достигать 50—90% в расчете на активный кислород) [58]. Реакция протекает в две стадии: за обратимой координацией олефина на металле следует необратимый перенос кислорода на олефин. Считают [12], что перенос кислорода происходит по циклическому механизму, включающему 1,3-диполярное присоединение пероксокомплекса к олефину с образованием пятичленного металлоциклического соединения, которое превращается в эпексид и диоксокомплекс металла:



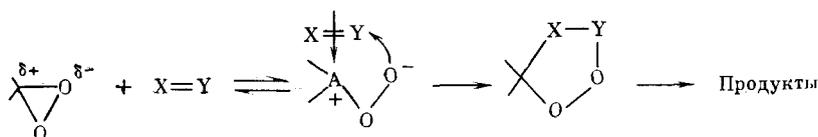
Обмен лиганда на олефин в комплексах этого типа подтверждается анализом спектров ЯМР [107]. Кинетические измерения [105] свидетельствуют о том, что скорость процесса определяется стадией координации

ванный кислород последнего при 150°С в растворе циклогексена количественно окисляет координированный циклооктадиен-1,5 до кетона. Кроме того, авторы [108, 111, 112] обнаружили, что кислородные аддукты типа $(Ph_3P)_2MO_2$, где $M=Ni, Pd, Pt$, в растворах метиленхлорида легко присоединяют электрофильные олефины. В результате с высоким выходом образуются стабильные пероксометаллоциклы. Методами ЯМР- и ИК-спектроскопии показано, что эти продукты аналогичны образующимся по схеме (10) [60, 105, 107].

Высказано предположение о том, что в процессах окислительного превращения олефинов под действием кислорода, озона, гидропероксидов с участием катализаторов (соединений различных элементов, а также пероксикислот) в качестве реакционноспособных промежуточных продуктов выступают диоксираны [112]. Образование диоксирана, находящегося в форме достаточно стабильного цвиттер-иона в случае пероксикислот подтверждается косвенными данными [112]:



Перенос кислорода на органические субстраты происходит в две стадии. Вначале в медленной обратимой стадии образуется комплекс с переносом заряда между нуклеофильным субстратом (например, олефином) и электрофильным атомом углерода диоксирана или металла пероксикомплекса. На второй стадии к нуклеофильному концевому атому кислорода присоединяется координированный субстрат и образуется циклический пероксид, который распадается до соответствующих продуктов:



A - углерод, металл

Таким образом, процессы каталитического окисления непредельных соединений кислорода и гидропероксидами протекают нерадикально и с высокой селективностью. Активную роль в этих реакциях играют пероксидные производные элементов — алкилпероксиды и пероксикомплексы. Взаимодействие пероксидного производного элемента с олефином осуществляется посредством межмолекулярной нуклеофильной атаки пероксидным атомом кислорода, координированного с элементоорганическим соединением алкена. О структуре переходного состояния в этом процессе единого мнения нет. Природа и выход продукта окисления непредельного соединения, а также активность пероксидного производного элемента в его реакции с олефином определяются акцепторными свойствами гетероатома элементоорганического соединения.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

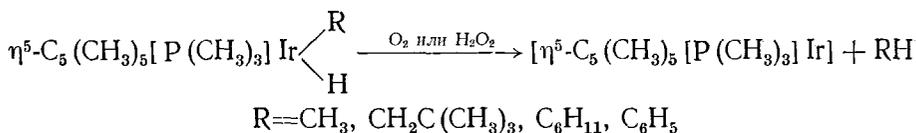
Повышение селективности жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом достигается при использовании в качестве катализаторов соединений различных элементов. Многообразие применяемых каталитических систем обуславливает отсутствие единого механизма каталитического окисления углеводородов. Однако твердо установлено, что селективность окисления органических соединений повышается, когда процесс осуществляется без участия свободных радикалов при обязательной активации окислителя. Активация окислителя во многих случаях происходит в результате образования пероксидов раз-

личных типов, которые накапливаются в реакционной смеси вследствие присоединения кислорода к металлокомплексу или обмена между первичным продуктом окисления — гидропероксидом и лигандами каталитической добавки. Пероксокомплекс или алкилпероксид элемента взаимодействуют с органическим веществом по молекулярному механизму, осуществляя с высокой селективностью прямой перенос кислорода на углеводород.

Активация субстрата вследствие координации его на катализаторе в процессах селективного каталитического окисления органических веществ надежно доказана для непредельных и ароматических углеводородов. Однако необходимость активации С—Н-связей алканов в случае их селективного окисления нуждается в экспериментальном подтверждении. Согласно [113, 114], в гомогенных системах алканы могут быть активированы путем их окислительного присоединения к комплексу переходного металла.

Со времени открытия Шиловым с сотр. [115] активации алканов в водных растворах комплексов платины(II) стали известны многочисленные примеры активации С—Н-связи парафинов соединениями иридия, родия, рутения, рения [116—119], а также комплексами типа катализатора Циглера — Натта [120]. Однако до сих пор такая активация не обнаружена в процессах автоокисления. Напротив, имеются данные, позволяющие утверждать, что активация алкана путем окислительного присоединения его к комплексу переходного металла не является необходимым условием для селективного превращения субстрата в кислородсодержащий продукт.

Так, известно, что соединения иридия типа $\text{IrX}(\text{CO})\text{PPh}_3$, где $\text{X}=\text{Cl}$, Br , активируют молекулу O_2 с образованием пероксокомплекса и являются катализаторами автоокисления этилбензола в ацетофенон и *n*-ксилола в *n*-толуиловый альдегид [4]. Недавно было показано, что комплекс иридия $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Ir}(\text{H}_2)$ активирует алканы в арены с образованием гидридоарильных и гидридоалкильных производных иридия [119]. Однако обработка полученных соединений кислородом или пероксидом водорода приводит лишь к восстановительному элиминированию неизменной молекулы углеводорода:



Кроме того, в случае селективного окисления углеводородов алкилпероксидами непереходных элементов (бора, алюминия, кремния и др.) трудно представить, что активация алканов происходит в результате окислительного присоединения.

Следовательно, определяющим фактором в этом процессе является активация окислителя. Высокая селективность окисления органических веществ при участии пероксидных производных элементов обусловлена, с нашей точки зрения, особым состоянием пероксидной связи в молекуле алкилпероксида или пероксокомплекса, «активированной» под действием гетероэлемента. Такая активация связи О—О может приводить к образованию оксиранового цикла, что облегчает электрофильную атаку пероксидного кислорода на нуклеофильный органический субстрат [112], или способствовать молекулярному взаимодействию пероксида с С—Н-связями окисляемого вещества, протекающему в циклическом активированном состоянии [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Эмануэль Н. М., Майзус Э. К., Денисов Е. Т. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.

3. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1978, т. 47, № 8, с. 1329.
4. Тихомиров С. Н. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, № 5, с. 482.
5. Метелица Д. И. Успехи химии, 1972, т. 41, № 10, с. 1737.
6. Стерн Э. В. Там же, 1973, т. 42, № 2, с. 232.
7. Шилов А. Е., Штейнман А. А. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 1, с. 149.
8. Скибида И. П. Успехи химии, 1975, т. 44, № 10, с. 1729.
9. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.
10. Денисов Е. Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе. Сер. «Кинетика и катализ», т. 9. М.: ВИНТИ, 1981.
11. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1981, т. 50, № 10, с. 1721.
12. Mitouin H. J. Mol. Catal., 1980, v. 7, № 1, p. 1.
13. Спирина И. В., Сергеева В. П., Масленников В. П., Александров Ю. А., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 5, с. 1138.
14. Fusi A., Ugo R., Fox F., Passini A., Cenini S. J. Organometall. Chem., 1971, v. 26, № 3, p. 417.
15. Lyons J. E., Turnen J. O. Tetrahedron Letters, 1972, v. 29, № 21, p. 2903.
16. James B. R., Ng F. T. T., Ochiai E. Canad. J. Chem., 1972, v. 50, № 4, p. 590.
17. Матюенко Л. И., Майзус З. К. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 2, с. 317.
18. Эмануэль О. Н., Сахаров А. М., Скибида И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 12, с. 2692.
19. Соляников В. М., Петров А. В., Харлампиди Х. Э. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 5, с. 1412.
20. Петров А. В., Соляников В. М., Петрова З. Я. Там же, 1976, т. 230, № 2, с. 366.
21. Харлампиди Х. Э., Батыршин Н. Н., Иванов В. Г. Нефтехимия, 1980, т. 20, № 5, с. 708.
22. Товстоухатъко Ф. И., Овчинников В. И., Потехин В. М., Козлов С. К., Поздняков В. П. Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 7, с. 1498.
23. Башкиров А. Н. Хим. наука и пром-сть, 1956, т. 1, № 3, с. 273.
24. Димитров Д., Войнова С., Пенчев Н. Докл. Бълг. АН, 1966, т. 19, № 9, с. 811.
25. Лена Л., Метцгер Ж. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 1, с. 136.
26. Пуринг М. Н., Потехин В. А., Ицкович В. А., Лебедев Б. В. Журн. прикл. спектроскопии, 1975, т. 22, № 2, с. 271.
27. Wolf P. E., McKeon I. E., Cannel D. W. J. Org. Chem., 1975, v. 40, № 13, p. 1875.
28. Скибида И. П., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. В сб.: Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969, с. 152.
29. Бальков Б. Г., Скибида И. П., Майзус З. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 8, с. 1780.
30. Дмитриева О. П., Соляников В. М. Нефтехимия 1978, т. 18, № 5, с. 785.
31. Пустарникова Г. Ф., Соляников В. М., Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 3, с. 547.
32. Блюмберг Э. А., Майзус З. К., Нориков Ю. Д., Скибида И. П. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 2, с. 358.
33. Скибида И. П., Бродский М. С., Гервиц М. Я., Голдина Л. А., Майзус З. К. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 4, с. 885.
34. Матюенко Л. И., Голдина Л. А., Скибида И. П., Майзус З. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 2, с. 287.
35. Sheldon R. A., Van Doorn J. A. J. Catal., 1973, v. 31, № 2, p. 427.
36. Глушакова В. Н., Скородумова Н. А., Грызина О. Ю., Разуваев Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 5, с. 1193.
37. Сапунов В. Н., Дюваль Х. М., Шарыкин В. Г., Лебедев Н. Н. Нефтехимия, 1979, т. 19, № 2, с. 220.
38. Müller P., Bobbillier C. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, № 49, p. 5499.
39. Пек Лак Вон, Ицкович В. А., Потехин В. Н. Нефтехимия, 1980, т. 20, № 4, с. 568.
40. Sakagushi H., Niki E., Kamiya Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, № 2, p. 855.
41. Матюенко Л. И., Скибида И. П., Майзус З. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 1322.
42. Sheldon R. A. J. Molec. Catal., 1980, v. 7, № 1, p. 107.
43. Sheldon R. A. In: Aspects of Homogeneous Catalysis/Eds. Ugo R., Reidel D. Dordrecht, 1981, v. 4, p. 3.
44. Gould E. S., Hiatt R. R., Irwin K. C. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 17, p. 4573.
45. Su C.-C., Reed J. W., Gould E. S. Inorg. Chem., 1973, v. 12, № 2, p. 337.
46. Сарипов В. Н. J. Molec. Catal., 1980, v. 7, № 1, p. 149.
47. Sheldon R. A., Van Doorn J. A. J. Catal., 1974, v. 34, № 2, p. 242.
48. Wolf P. E., Barnes R. K. J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 11, p. 3441.
49. Василенко И. В., Лебедев Е. В., Клименко П. Л. Нефтехимия, 1975, т. 15, № 2, с. 286.
50. Гумерова В. С., Ликумович А. Г., Попов Б. И., Гершанов Ф. Б., Толстиков Г. А. Там же, 1973, т. 13, № 5, с. 682.
51. Shong A. O., Sharpless K. B. J. Org. Chem., 1977, v. 42, № 9, p. 1587.
52. Sharpless K. B., Michaelson R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 18, p. 6136.
53. Michelis E. D. Tetrahedron Letters, 1979, v. 49, № 43, p. 4729.
54. Itoh T., Jitsukawa K., Kaneda K., Teranishi S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 1, p. 159.
55. Dehnell R. B., Whitham G. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, № 2, p. 953.
56. Takai K., Oshima K., Nozaki H. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, № 17, p. 1657.

57. *Mimoun H., Seree de Roch I.* Tetrahedron, 1975, v. 31, № 7, p. 777.
58. *Mimoun H., Seree de Roch I., Sajus L.* Ibid., 1970, v. 26, № 1, p. 37.
59. *Mimoun H., Machirant M. M. P., Seree de Roch I.* J. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 17, p. 5437.
60. *Igersheim F., Mimoun H.* Chem. Communs, 1978, № 13, p. 559.
61. *Несмеянов А. Н., Соколик Р. А.* Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964.
62. *Батыршин Н. Н., Кошкина Г. В., Харлампиди Х. Э., Лебедева Н. М.* Нефтехимия, 1982, т. 22, № 5, с. 637.
63. *Жадани Ж., Бога Е.* IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Тез. докл. Л., 1984, т. 2, с. 199.
64. *Макин Г. И., Масленников В. П., Шушунов В. А.* Труды по химии и хим. технологии Горьковского гос. ун-та, 1970, № 1, с. 97.
65. *Курский Ю. А., Балакшина Н. В., Масленников В. П., Александров Ю. А.* Журн. общ. химии, 1980, т. 50, № 7, с. 1544.
66. *Алясов В. Н., Масленников В. П., Александров Ю. А.* Там же, 1980, т. 50, № 2, с. 362.
67. *Чистова Е. В., Алясов В. Н., Галлиулина Р. Ф., Масленников В. П., Додонов В. А., Александров Ю. А.* Там же, 1981, т. 51, № 3, с. 1078.
68. *Алясов В. Н., Масленников В. П., Александров Ю. А., Кузнецов И. Ю.* Там же, 1982, т. 52, № 5, с. 1132.
69. *Спирина И. В., Алясов В. Н., Глушакова В. П., Скородумова Н. А., Сергеева В. П., Балакшина Н. В., Масленников В. П., Александров Ю. А., Разуваев Г. А.* Журн. орган. химии, 1982, т. 18, № 9, с. 1796.
70. *Алясов В. Н., Корнева С. П., Вышинская Л. И., Масленников В. П., Александров Ю. А., Разуваев Г. А.* Журн. общ. химии, 1984, т. 54, № 8, с. 1837.
71. *Александров Ю. А., Фомин В. М., Колмаков А. О.* Там же, 1983, т. 53, № 4, с. 828.
72. *Александров Ю. А., Фомин В. М., Колмаков А. О.* Там же, 1983, т. 53, № 10, с. 2389.
73. *Разуваев Г. А., Граевский А. И., Минскер К. С., Захарова В. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1962, № 9, с. 1555.
74. *Brandes D., Blaschette A.* J. Org. Chem., 1975, v. 78, № 1, p. 1.
75. *Nishinaga A., Tomita A., Ohara H.* Chem. Letters, 1983, № 11, p. 1751.
76. *Масленников В. П., Спирина И. В., Сергеева В. П., Александров Ю. А.* IV Всесоюз. конф. по жидкофазному окислению органических соединений. Тез. докл. Баку, 1979, т. 1, с. 50.
77. *Спирина И. В., Сергеева В. П., Масленников В. П., Вышинский Н. Н., Кокорев В. Н., Александров Ю. А.* Журн. общ. химии, 1979, т. 49, № 11, с. 2509.
78. *Spirina I. V., Alyasov V. N., Skorodumova N. A., Glushakova V. N., Maslennikov V. P., Razuvayev G. A.* Chem. Communs, 1984, v. 6, № 1—4, p. 301.
79. *Спирина И. В., Алясов В. Н., Сергеева В. П., Балакшина Н. В., Рябинин В. А., Масленников В. П., Александров Ю. А.* VI Всесоюз. конф. по каталитич. реакциям в жидкой фазе. Тез. докл., т. 2. Алма-Ата, 1983, с. 72.
80. *Спирина И. В.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1983.
81. *Масленников В. П., Алясов В. Н., Макин Г. И., Александров Ю. А.* Журн. общ. химии, 1976, т. 46, № 1, с. 82.
82. *Масленников В. П., Сергеева В. П., Алясов В. Н., Спирина И. В., Туманов С. А., Александров Ю. А.* Там же, 1978, т. 48, № 7, с. 1584.
83. *Александров Ю. А., Макин Г. И., Чикинова Н. В., Корнилова Н. В.* Журн. общ. химии, 1980, т. 50, № 1, с. 100.
84. *Mimoun H., Sharpentier R., Mitschler A., Fischer J., Weis R.* J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 3, p. 1047.
85. *Bregeault J.-M., Mimoun H.* Nouv. J. Chim., 1981, v. 5, № 5/6, p. 287.
86. *Strukul G., Ros R., Michelin R. A.* Inorg. Chem., 1982, v. 21, № 2, p. 495.
87. *Strukul G., Michelin R. A., Orbell J. D., Landaccio L.* Ibid. 1983, v. 22, № 25, p. 3706.
88. *Спирина И. В., Сергеева В. П., Масленников В. П., Цветков В. Г., Александров Ю. А.* Там же, 1980, т. 50, № 8, с. 1826.
89. Пат. Великобритании 1128089 (1966); РЖХим., 1967, 4Н 182.
90. *Спирина И. В., Сергеева В. П., Масленников В. П., Александров Ю. А.* Химия элементоорганических соединений. Межвуз. сб. Горьковский гос. ун-т, 1981, вып. 6, с. 52.
91. *Takahiro H., Yasushi I., Shun-Ichi M.* Chem. Communs., 1983, v. 21, p. 1245.
92. *Александров Ю. А., Дружков О. Н.* Журн. общ. химии, 1971, т. 41, № 8, с. 1753.
93. *Becker F., Pelug H., Kieper M. Z.* Naturforsch., 1968, B. 23A, № 11, S. 1805.
94. *Цветков В. Г., Алясов В. Н., Балакшина Н. В., Сергеева В. П., Спирина И. В., Масленников В. П., Александров Ю. А.* Журн. общ. химии, 1979, т. 49, № 9, с. 1854.
95. *Курский Ю. А., Спирина И. В., Масленников В. П., Александров Ю. А.* Журн. общ. химии, 1984, т. 54, № 10, с. 2260.
96. *Савицкий А. В., Нелюбин В. И.* Успехи химии, 1975, т. 44, № 2, с. 214.
97. *Mitra R., McAndrew T. P. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, № 2, p. 421.
98. *Bahofjer S., Edwards J. O., Pomerantz M., Curci R., Di Furia F., Modena G. J.* Molec. Catal., 1982, v. 14, № 2, p. 219.
99. *Mimoun H., Saussine L., Dain E., Postel M., Fischer J., Weiss R.* J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 10, p. 3101.
100. *Ахрем А. А., Коваленко С. М., Метелица Д. И.* Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 4, с. 830.

101. *Daire E., Mimoun H., Saussine L.* Nouv. J. Chim., 1984, v. 8, № 5, p. 271.
102. *Кокорев В. Н., Александров Ю. А., Вышинский Н. Н., Масленников В. П.* II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тез. докл. Горький, 1982, с. 50.
103. *Кокорев В. П.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1982.
104. *Танабэ К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973, с. 185.
105. *Arakawa H., Moro-Oka Y., Ozaki A.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, № 9, p. 2958.
106. *Sharpless K. B., Townsed J. M., Williams D. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 1, p. 295.
107. *Igersheim F., Mimoun H.* Nouv. J. Chim., 1980, v. 4, № 3, p. 161.
108. *Sheldon R. A., Van Doorn J. A.* J. Organometall. Chem., 1975, v. 94, № 1, p. 115.
109. *James B. R., Ochiai E.* Canad. J. Chem., 1971, v. 49, № 6, p. 975.
110. *Sugimoto R., Suzuki H., Moro-Oka J., Ikawa T.* Chem. Letters, 1982, № 11, p. 1863.
111. *Igersheim F., Mimoun H.* Nouv. J. Chim., 1980, v. 4, № 12, p. 711.
112. *Mimoun H.* Angew. Chem., 1982, V. 94, № 3, S. 750.
113. *Шилов А. Е.* Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, № 5, с. 521.
114. *Шилов А. Е., Штейнман А. А.* Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1129.
115. *Гольдшлегер Н. Ф., Рябин М. Б., Шилов А. Е., Штейнман А. А.* Журн. физ. химии, 1969, т. 43, № 8, с. 2174.
116. *Felkin H., Fillebeen-Khan T., Goult Y., Holmes-Smith R., Zakrewsky J.* Tetrahedron Letters, 1984, v. 25, № 12, p. 1279.
117. *Baundry D., Ephritikhine M., Felkin H., Zakrewsky J.* Ibid., 1984, v. 25, № 12, p. 1283.
118. *Rest A. J., Whitwell I., Graham W. A. G., Hoyano J. K., McMaster A. D.* Chem. Commun., 1984, № 9, p. 624.
119. *Janowicz A. H., Bergman R. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 12, p. 3929.
120. *Григорян Э. А.* Успехи химии, 1984, т. 53, № 2, с. 347.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете